

Our Ref.:
KON- 1855

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x
In re Application of: :
N. Sasa :
Serial No.: :
Filed: Concurrently herewith :
For: ACTIVE ENERGY RAY CURABLE INK-JET INK :
AND PRINTED MATERIAL USED THERWITH :
- - - - -x


February 17, 2004

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,


MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
475 Park Avenue South
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. JP-2003-047257 filed February 25, 2003.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 5 日
Date of Application:

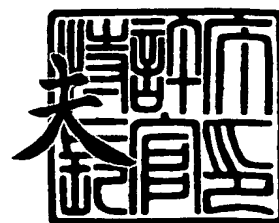
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 4 7 2 5 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 4 7 2 5 7]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 2 3 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2568028

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00
C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 左々 信正

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及び印刷物

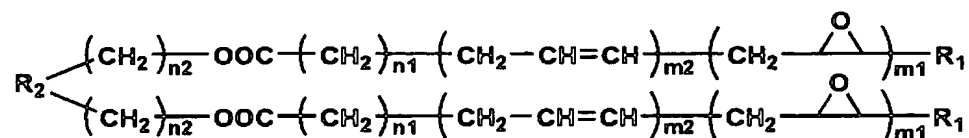
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂環式エポキシ基およびエポキシ化脂肪酸エステル基を有するエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

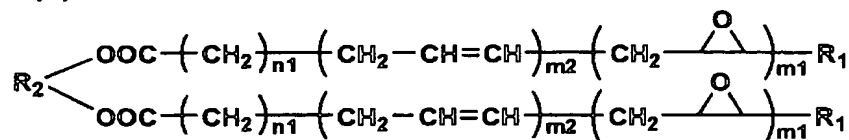
【請求項 2】 前記エポキシ化合物が下記一般式 (1) または (2) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【化 1】

一般式(1)



一般式(2)



〔式中、 R_1 は炭素数 1～10 のアルキル基を示し、 R_2 は脂環式エポキシ基を有する 2 価の連結基を表し、 $(m_1 + m_2)$ および n_1 は 1～20 までの整数、 m_1 は 1～10 までの整数、 m_2 、 n_2 は 0～10 までの整数であり、 m_1 、 m_2 および n_1 個の各基の結合順序は任意である。〕

【請求項 3】 オキセタン環含有化合物およびビニルエーテル化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 4】 光カチオン重合開始剤を含むことを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 5】 顔料を含むことを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記

載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 6】 顔料分散剤を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 7】 顔料の平均粒径が 10～150 nmであることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 8】 活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの 25℃での粘度が 5～50 mPa・sであることを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 9】 基材上に請求項 1～8 の何れか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを用いて作製することを特徴とする印刷物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及びそれを用いた印刷物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、耐水性の良好なインクジェットインクとしては、油溶性染料を高沸点溶剤に分散ないし溶解したもの、油溶性染料を揮発性の溶剤に溶解したものがあるが、染料は耐光性等の諸耐性で顔料に劣るため、着色剤として顔料を用いたインクが望まれている。しかしながら、顔料を安定して有機溶剤に分散することは困難であり、安定な分散性および吐出性を確保することも難しい。一方、高沸点溶剤を用いたインクは、非吸収性の基材を用いた場合は、インク中の溶剤が揮発せず、溶剤の蒸発による乾燥は困難なので、非吸収性の基材への印字は不可能である。

【0003】

一方、揮発性の有機溶剤を用いたインクにおいては、使用する樹脂の密着性及び溶剤の揮発によって非吸収性の基材においても良好な印字を形成することができる。しかしながら、揮発性の溶剤がインクの主成分となるためヘッドのノズル

面において溶剤の揮発による乾燥が非常に早く、頻繁なメンテナンスを必要とする。また、インクは本質的に溶剤に対する再溶解性が必要とされるため、印刷物の溶剤に対する耐性が十分得られないことがある。

【0004】

また、ピエゾ素子によるオンデマンド方式のプリンタにおいては、揮発性の溶剤を多量に使用することはメンテナンスの頻度を増やし、またプリンタ内のインク接触材料の溶解膨潤という問題を誘発しやすくする。また、揮発溶剤は消防法という危険物による制約も大きくなる。そこで、ピエゾ素子を用いるオンデマンドタイププリンタにおいては、揮発性溶剤の少ないインクとする必要がある。

【0005】

最近注目されているものに、活性エネルギー線硬化型のインクがある。活性エネルギー線硬化型インクは溶剤の揮発性の問題を解決し、更に溶剤非吸収性の基材に対しても用いることが可能である。しかしながら、活性エネルギー線硬化型のインクに用いられる材料は比較的粘度の高い材料が多く、従来のプリンタにて吐出できるような粘度において、硬化性がよく安定性が良好なインクを設計することは困難であった。

【0006】

このような問題点を解決するものとして、オキセタン環含有化合物、エポキシ化合物やビニルエーテル化合物を含有する活性エネルギー線硬化型組成物が開示されている（例えば、特許文献1、2、3を参照。）。

【0007】

しかしながら、該公報記載のエポキシ化合物を検討してみると、活性エネルギー線硬化型組成物の低湿度下での硬化性および硬化膜の強度は比較的良好であるが、高湿度下での硬化性および硬化膜の強度に問題があり、またノズルでの吐出安定性、基材への密着性、耐溶剤性および耐水性にまだ問題があることがわかった。

【0008】

【特許文献1】

特開 2000-1482号公報

【0009】

【特許文献2】

特開平8-143806号公報

【0010】

【特許文献3】

特開平7-53711号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、特に高湿度下でも光重合性に優れ、硬化性が良好で、更にオキセタン環含有化合物と共に用いた場合にもインクとしての安定性も良好で、硬化膜の強度が強靱で、ノズルの吐出安定性にも優れ、基材への密着性、耐溶剤性および耐水性も良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及びそれからの印刷物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0013】

(1) 脂環式エポキシ基およびエポキシ化脂肪酸エステル基を有するエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0014】

(2) 前記エポキシ化合物が前記一般式(1)または(2)で表される化合物であることを特徴とする(1)に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0015】

(3) オキセタン環含有化合物およびビニルエーテル化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0016】

(4) 光カチオン重合開始剤を含むことを特徴とする (1) ~ (3) の何れか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0017】

(5) 顔料を含むことを特徴とする (1) ~ (4) の何れか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0018】

(6) 顔料分散剤を含むことを特徴とする (5) に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0019】

(7) 顔料の平均粒径が 10 ~ 150 nm であることを特徴とする (5) 又は (6) に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0020】

(8) 活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの 25℃での粘度が 5 ~ 50 mPa・s であることを特徴とする (1) ~ (7) の何れか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0021】

(9) 基材上に (1) ~ (8) の何れか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを用いて作製することを特徴とする印刷物。

【0022】

本発明を更に詳しく説明する。

本発明は、特定構造のエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである。また、本発明は、それに加えて更にオキセタン環含有化合物、ビニルエーテル化合物、光カチオン重合開始剤、顔料、顔料分散剤を含むことが好ましく、更に顔料が平均粒径 10 ~ 150 nm の微細顔料であることが好ましい。又、本発明は、25℃での粘度が 5 ~ 50 mPa・s であることが好ましい。又、本発明は、基材に上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを印刷してなる印刷物に関する。

【0023】

本発明のインクジェットインクに含まれる顔料としては、カーボンブラック、

酸化チタン、炭酸カルシウム等の無彩色無機顔料または有彩色の有機顔料を使用することができる。有機顔料としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ピラズロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド 2 B などの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建染染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系有機顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系有機顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系有機顔料、イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系有機顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系有機顔料、チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダズロン系有機顔料、キノフタロンイエローなどのキノフタロン系有機顔料、イソインドリンイエローなどのイソインドリン系有機顔料、その他の顔料として、フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアン斯拉キノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

【0024】

有機顔料をカラーインデックス (C. I.) ナンバーで例示すると、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、185、C. I. ピグメントオレンジ 16、36、43、51、55、59、61、C. I. ピグメントレッド 9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、C. I. ピグメントバイオレット 19、23、29、30、37、40、50、C. I. ピグメントブルー 15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64、C. I. ピグメントグリーン 7、36、C. I. ピグメントブラウン 23、25、26 等が挙げられる。

【0025】

上記顔料の中で、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、イソインドリノン系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、キノフタロン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料等は耐光性が優れているため好ましい。有機顔料はレーザ散乱による測定値で平均粒径10～150 nmの微細顔料であることが好ましい。顔料の平均粒径が10 nm未満の場合は、粒径が小さくなることによる耐光性の低下が生じ、150 nmを越える場合は、分散の安定維持が困難になり、顔料の沈澱が生じやすくなる。

【0026】

有機顔料の微細化は下記の方法で行うことができる。即ち、有機顔料、有機顔料の3質量倍以上の水溶性の無機塩および水溶性の溶剤の少なくとも3つの成分からなる混合物を粘土状の混合物とし、ニーダー等で強く練りこんで微細化したのち水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌してスラリー状とする。次いで、スラリーの濾過と水洗を繰り返して、水溶性の無機塩および水溶性の溶剤を除去する。微細化工程において、樹脂、顔料分散剤等を添加してもよい。水溶性の無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。これらの無機塩は有機顔料の3質量倍以上、好ましくは20質量倍以下の範囲で用いる。無機塩の量が3質量倍よりも少ないと、所望の大きさの処理顔料が得られない。また、20質量倍よりも多いと、後の工程における洗浄処理が多量であり、有機顔料の実質的な処理量が少なくなる。

【0027】

水溶性の溶剤は、有機顔料と破碎助剤として用いられる水溶性の無機塩との適度な粘土状態をつくり、十分な破碎を効率よく行うために用いられ、水に溶解する溶剤であれば特に限定されないが、混練時に温度が上昇して溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から沸点120～250℃の高沸点の溶剤が好ましい。水溶性の溶剤としては、2-（メトキシメトキシ）エタノール、2-ブトキシエタノール、2-（イソペンチルオキシ）エタノール、2-（ヘキシルオキシ）エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチ

ルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液体ポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、低分子量ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

【0028】

本発明において、顔料は十分な濃度及び十分な耐光性を得るため、インクジェットインク中に3～15質量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0029】

本発明のエポキシ化合物は、脂環式エポキシ基およびエポキシ化脂肪酸エステル基を有するエポキシ化合物であれば特に限定はされないが、好ましくは前記一般式(1)又は(2)で示される化合物である。

【0030】

一般式(1)の化合物は不飽和脂肪酸またはその誘導体と脂環式骨格をもち、その環状構造内部に二重結合をひとつ以上含む2価のアルコールとを反応させ、次いで酸化反応によりエポキシ化して製造することができる。

【0031】

一般式(2)の化合物は不飽和アルコールまたはその誘導体と脂環式骨格をもち、その環状構造内部に二重結合をひとつ以上含む2価のカルボン酸とを反応させ、次いで酸化反応によりエポキシ化して製造することができる。

【0032】

上記一般式(1)(2)以外のエポキシ化合物として、上記エポキシ化合物の脂環式エポキシ環の置換基が一方だけのものも用いることができる。

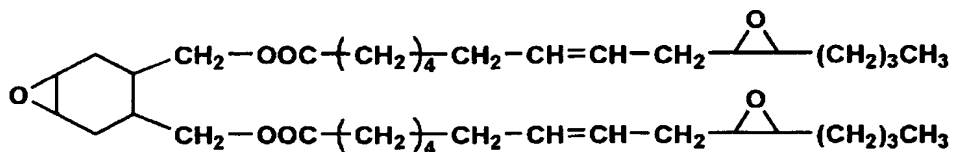
【0033】

以下に例示化合物を記載する。

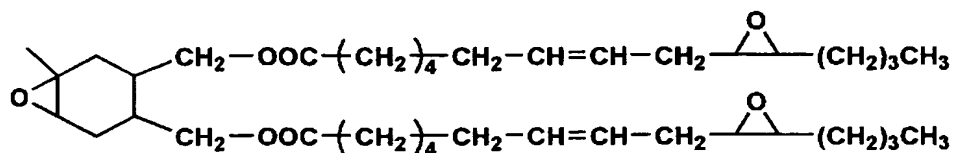
【0034】

【化2】

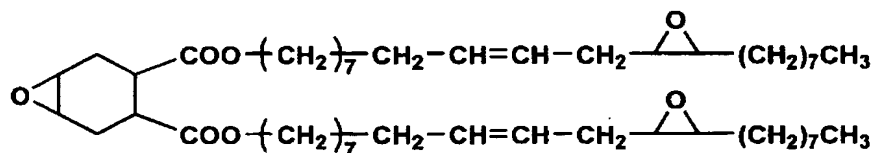
例示化合物1



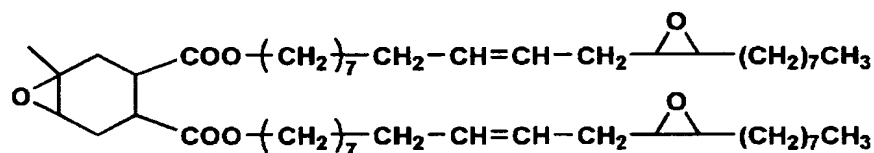
例示化合物2



例示化合物3



例示化合物4



【0035】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクにおいては、オキセタン化合物を併用することが好ましい。オキセタン化合物は、分子内に1以上のオキセタン環を有する化合物である。具体的には、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（東亜合成（株）製商品名OXT101等）、1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシメチル〕ベンゼン（同OXT121等）、3-エチル-3-（フェノキシメチル）オキセタン（同OXT211等）、ジ（1-エチル-3-オキセタニル）メチルエーテル（同OXT221等）、3-エチル-3-（2-エチルヘキシロキシメチル）オキセタン（同OXT212等）等を好ましく用いることができ、特に、3-エチル-3-ヒドロキシメチル

オキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテルを好ましく用いることができる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0036】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクには本発明のエポキシ化合物以外のオキシラン基含有化合物も併用することが出来る。分子中に1個以上の下式で示されるオキシラン環を有する化合物である。

【0037】

【化3】



【0038】

通常、エポキシ樹脂として用いられている、モノマー、オリゴマー又はポリマーいずれも使用可能である。具体的には、従来公知の芳香族エポキシド、脂環族エポキシド及び脂肪族エポキシドが挙げられる。尚、以下エポキシドとは、モノマーまたはそのオリゴマーを意味する。これら化合物は一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。

【0039】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えば、ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0040】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペ

ンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましく、具体例としては、例えば、ダイセル化学工業（株）製、セロキサイド2021、セロキサイド2021A、セロキサイド2021P、セロキサイド2080、セロキサイド3000、セロキサイド2000、エポリッドGT301、エポリッドGT302、エポリッドGT401、エポリッドGT403、EHPE-3150、EHP EL3150CE、ユニオンカーバイド社製、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6100、UVR-6216、UVR-6000等を挙げることができる。

【0041】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1, 6-ヘキサンジオール、ジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0042】

更に、これらの化合物の他に、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルおよびフェノール、クレゾールのモノグリシジルエーテル等も用いることができる。これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。

【0043】

これらオキシラン基含有化合物は、本発明のエポキシ化合物、オキセタン環含有化合物及び必要に応じて配合されるビニルエーテル化合物からなる液状成分中、0～50質量%、好ましくは0～30質量%配合される。

【0044】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクには、ビニルエーテル化合物を含むことが好ましく、ビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒドロキシノニルモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、*o*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【0045】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0046】

ビニルエーテル化合物は任意の配合成分であり、配合させることによってインクジェットインクに要求される低粘度化が実現できる。また、硬化速度の向上も

できる。ビニルエーテル化合物はオキシラン基含有化合物およびオキセタン環含有化合物からなる液状成分中、0～40質量%、好ましくは0～20質量%が配合される。

【0047】

本発明で用いられる光カチオン重合開始剤としては、アリールスルホニウム塩誘導体（例えば、ユニオン・カーバイド社製のサイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6974、旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-150、アデカオプトマーSP-152、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-172）、アリルヨードニウム塩誘導体（例えば、ローディア社製のRP-2074）、アレンーイオン錯体誘導体（例えば、チバガイギー社製のイルガキュア261）、ジアゾニウム塩誘導体、トリアジン系開始剤及びその他のハロゲン化物等の酸発生剤が挙げられる。光カチオン重合開始剤は、脂環式エポキシ基を有する化合物100質量部に対して、0.2～20質量部の比率で含有させることが好ましい。光カチオン重合開始剤の含有量が0.2質量部未満では硬化物を得ることが困難であり、20質量部を越えて含有させてもさらなる硬化性向上効果はない。これら光カチオン重合開始剤は、1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0048】

光重合促進剤としては、アントラセン、アントラセン誘導体（例えば旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-100）が挙げられる。これらの光重合促進剤は1種または複数を組み合わせて使用することができる。

【0049】

顔料分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアミドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体等を挙げるこ

とができる。

【0050】

顔料分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Anti-Terra-U（ポリアミノアמיד燐酸塩）」、「Anti-Terra-203/204（高分子量ポリカルボン酸塩）」、「Disperbyk-101（ポリアミノアמיד燐酸塩と酸エステル）」、107（水酸基含有カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合物）、130（ポリアמיד）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合物）」、「400」、「Bykumen」（高分子量不飽和酸エステル）、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸）」、「P104S、240S（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系）」、「Lactimon（長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン）」が挙げられる。

【0051】

また、Efka CHEMICALS社製「エフカ44、46、47、48、49、54、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100（変性ポリアクリレート）」、150（脂肪族系変性ポリマー）、400、401、402、403、450、451、452、453（変性ポリアクリレート）、745（銅フタロシアニン系）」、共栄化学社製「フローレンTG-710（ウレタンオリゴマー）」、「フローノンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（アクリル系共重合物）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874（高分子分散剤）」、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル型）」が挙げられる。

【0052】

更に、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩）」、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩）」、EP」、「ホモゲノールL-18（ポリカルボン酸型高分子）」、「エマルゲン920、930、931、935、950、985（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン24（ココナッツアミンアセ

テート)、86(ステアリルアミンアセテート)」、ゼネカ社製「ソルスパーズ5000(フタロシアニンアンモニウム塩系)、13240、13940(ポリエステルアミン系)、17000(脂肪酸アミン系)、24000、32000」、日光ケミカル社製「ニッコールT106(ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IEX(ポリオキシエチレンモノステアレート)、Hexagline4-0(ヘキサグリセリルテトラオレート)」等が挙げられる。

【0053】

顔料分散剤は、インク中に0.1～10質量%の範囲で含有させることが好ましい。

【0054】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクは、活性エネルギー線硬化性化合物、顔料分散剤と共に、顔料をサンドミル等の通常の分散機を用いてよく分散することにより製造される。予め顔料高濃度の濃縮液を作製しておいて活性エネルギー線硬化性化合物で希釈することが好ましい。通常の分散機による分散においても十分な分散が可能であり、このため、過剰な分散エネルギーがかからず、多大な分散時間を必要としないため、インク成分の分散時の変質を招きにくく、安定性に優れたインクが調製される。インクは孔径3 μ m以下、更には1 μ m以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

【0055】

本発明のインクジェットインクは、25℃での粘度を5～50mPa・sと高めに調整することが好ましい。25℃での粘度が5～50mPa・sのインクは、特に通常の4～10kHzの周波数を有するヘッドから、10～50kHzの高周波数のヘッドにおいても安定した吐出特性を示す。粘度が5mPa・s未満の場合は、高周波数のヘッドにおいて、吐出の追随性の低下が認められ、50mPa・sを越える場合は、加熱による粘度の低下機構をヘッドに組み込んだとしても吐出そのものの低下を生じ、吐出の安定性が不良となり、全く吐出できなくなる。

【0056】

また、本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクは、ピエゾヘッ

ドにおいては、 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の電導度とし、ヘッド内部での電氣的な腐食のないインクとすることが好ましい。また、コンティニュアスタ입においては、電解質による電導度の調整が必要であり、この場合には、 $0.5\text{mS}/\text{cm}$ 以上の電導度に調整する必要がある。

【0057】

本発明で用いる基材としては、従来各種の用途で使用されている広汎な合成樹脂が全て対象となり、具体的には、例えば、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等が挙げられ、これらの合成樹脂基材の厚みや形状は何ら限定されない。

【0058】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを使用するには、まずこのインクジェットインクをインクジェット記録方式用プリンタのプリンタヘッドに供給し、このプリンタヘッドから基材上に吐出し、その後紫外線又は電子線等の活性エネルギー線を照射する。これにより印刷媒体上の組成物は速やかに硬化する。

【0059】

なお、活性エネルギー線の光源としては、紫外線を照射する場合には、例えば、水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステナーハロゲン複写ランプおよび太陽光を使用することができる。電子線により硬化させる場合には、通常 300eV の以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、 $1\sim 5\text{Mrad}$ の照射量で瞬時に硬化させることも可能である。

【0060】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0061】

[本発明インク1～4の作製]

表 1 に示す顔料と分散剤及びオキシラン基含有化合物、オキセタン環含有化合物、ビニルエーテル化合物を共にサンドミルに入れて分散を 4 時間行い、活性エネルギー線硬化型インク原液を得た。次いで開始剤をインク原液に加え、開始剤が溶解するまで、穏やかに混合させた後、これをメンブランフィルターで加圧濾過し、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを得た。このインクはピエゾヘッドを有するインクジェットプリンタにてポリエチレンテレフタレートフィルム基材上に印字を行い、その後 UV 照射装置（冷陰極管 8 灯：出力 20 W）により、基材の搬送速度 500 mm/秒、表 2 に示す環境条件下（温度、湿度）で硬化を行った。

【0062】

【表 1】

本発明インク		1	2	3	4
顔料	P1	5	5	5	5
オキシラン基含有化合物	例示化合物 1	20	—	—	—
	例示化合物 2	—	30	—	—
	例示化合物 3	—	—	30	—
	例示化合物 4	—	—	—	20
オキセタン環含有化合物	OXT221	70	70	70	80
ビニルエーテル化合物	DVE-3	10	—	—	—
顔料分散剤	32000	3	3	3	3
開始剤	SP-152	10	10	10	10

【0063】

表中の化合物は下記に示す。数字は部数を示す。

顔料

P1：粗製銅フタロシアニン（東洋インク製造社製「銅フタロシアニン」）、250部、塩化ナトリウム、2500部及びポリエチレングリコール（東京化成社製「ポリエチレングリコール300」）、160部をステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、3時間混練した。次に、この混合物を2.5Lの温水に投入し、約80℃に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌しスラリー状とした後、濾過、水洗を5回繰り返して塩化ナトリウムおよび

溶剤を除き、次いでスプレードライをして乾燥した処理顔料を得た。

【0064】

オキセタン環含有化合物

OXT221：オキセタン化合物（東亜合成社製）

ビニルエーテル化合物

DVE-3：トリエチレングリコールジビニルエーテル（ISP社製）

顔料分散剤

32000：脂肪族変性系分散剤（「ソルスパーズ32000」ゼネカ社製）

開始剤

SP-152：トリフェニルスルホニウム塩（「アデカオプトマーSP-152」旭電化社製）

〔比較インク1の作製〕

実施例1において本発明のエポキシ化合物に代えて、セロキサイド2021P（脂環式エポキシ、ダイセル化学製）を用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0065】

本発明インク1～4、比較インク1及びそれらで得られた印刷物について、下記の評価を行った。結果を表2に示す。

【0066】

表中の評価方法は以下の通りである。

硬化性：指触によりタックがなくなるまでのコンベアUVランプのパス回数

安定性（インク）：インクを25℃で1ヵ月保存後の分散状態を目視及び粘度変化により評価した。

【0067】

○：沈殿物の発生が認められず、粘度の変化なし

△：沈殿物の発生が認められず、粘度が増加

×：沈殿物の発生が認められる。

【0068】

安定性（吐出）：30分間の連続出射を行った後、ノズル欠の有無について観

察を行い、下記の基準に則り、連続出射性の評価を行った。

【 0 0 6 9 】

- ：3 0 分連続出射でノズル欠は生じない
- △：3 0 分連続出射でノズル欠は生じないが、サテライトが発生する
- ×：3 0 分連続出射でノズル欠が生じる。

【 0 0 7 0 】

膜強度：硬化膜の強度を爪の引っ掻き試験で行った。2 5℃ 4 5 % R Hで硬化した試料を使用。

【 0 0 7 1 】

- ：引っ掻いても全くとれない
- △：強く引っ掻くと若干とれる
- ×：引っ掻くと簡単にとれてしまう。

【 0 0 7 2 】

密着性：上記作製した印字画像について、全く印字面に傷をつけない試料と、J I S K 5 4 0 0 に準拠して、印字面上に1 mm間隔で縦、横に1 1本の切れ目をいれ、1 mm角の碁盤目を1 0 0個作った試料を作製し、各印字面上にセロテープ（R）を貼り付け、9 0度の角度で素早く剥がし、剥がれずに残った印字画像あるいは碁盤目の状況について、下記の基準に則り評価した。2 5℃ 4 5 % R Hで硬化した試料を使用。

【 0 0 7 3 】

- ：碁盤目テストでも、印字画像の剥がれが全く認められない
- △：碁盤目テストでは若干のインク剥がれが認められるが、インク面に傷をつけないければ剥がれは殆ど認められない
- ×：両条件共に、簡単にセロテープ（R）での剥がれが認められる。

【 0 0 7 4 】

耐溶剤性、耐水性：フィルムに印字したサンプルを5 0℃のアルコール、温水に1 0秒間漬けた後、画像の破損、収縮具合を以下の基準により目視評価した。2 5℃ 4 5 % R Hで硬化した試料を使用。

【 0 0 7 5 】

○：変化なし

△：僅かに破損、収縮が生じる

×：明らかに破損、収縮が生じる。

【 0 0 7 6 】

【表 2】

インク 組成物	硬化性			安定性		膜強度	密着性	耐溶剤性	耐水性
	25℃ 45%RH	25℃ 85%RH	35℃ 85%RH	インク	吐出				
本発明 1	1	1	1	○	○	○	○	○	○
本発明 2	1	1	1	○	○	○	○	○	○
本発明 3	1	1	1	○	○	○	○	○	○
本発明 4	1	1	1	○	○	○	○	○	○
比 較 1	2	>20	4	×	×	×	×	△	△

【0077】

表 2 より、硬化性、ノズルでの吐出安定性、膜強度、印字画像の密着性、印字画像の耐溶剤性、耐水性については本発明が比較に対し優れていることは明らか

である。

【 0 0 7 8 】

【発明の効果】

本発明の特定構造のエポキシ化合物を含有する活性エネルギー線硬化型インクジェットインクとすることにより、高湿度下においても、優れた印字品質を得ることができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高湿度下でも光重合性に優れ、硬化性が良好で、硬化膜の強度が強靱で、ノズルの吐出安定性にも優れ、基材への密着性、耐溶剤性および耐水性も良好な活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及びそれからの印刷物を提供する。

【解決手段】 脂環式エポキシ基およびエポキシ化脂肪酸エステル基を有するエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及びそれからの印刷物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 4 7 2 5 7
受付番号	5 0 3 0 0 3 0 0 4 6 7
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 7 2 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社